

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

2/7/3

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011369791 **Image available**

WPI Acc No: 1997-347698/199732

Latent heat accumulator - comprises porous material and heat-accumulative material in pores of porous material

Patent Assignee: TOYOTA CHUO KENKYUSHO KK (TOYW)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9143461	A	19970603	JP 95329847	A	19951124	199732 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95329847 A 19951124

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9143461	A	7		

Abstract (Basic): JP 9143461 A

The accumulator comprises a porous material and a heat accumulating material arranged in each pore of the porous material.

USE - Used for hot-water supply, air-conditioning or thermal insulation.

ADVANTAGE - The heat accumulator is hardly supercooled and its output temperatur is controllable.

Dwg.1/4

Derwent Class: G04; J08; P28

International Patent Class (Main): C09K-005/06

International Paten Class (Additional): A47J-041/00

(1)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-143461

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 K 5/06

// A 4 7 J 41/00

識別記号 庁内整理番号
F I
C 0 9 K 5/06

A 4 7 J 41/00

F I
C 0 9 K 5/06

H
Z

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全7頁)

(21) 出願番号 特願平7-329847
(22) 出願日 平成7年(1995)11月24日

(71) 出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1
(72) 発明者 福本 和広
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者 稲垣 伸二
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

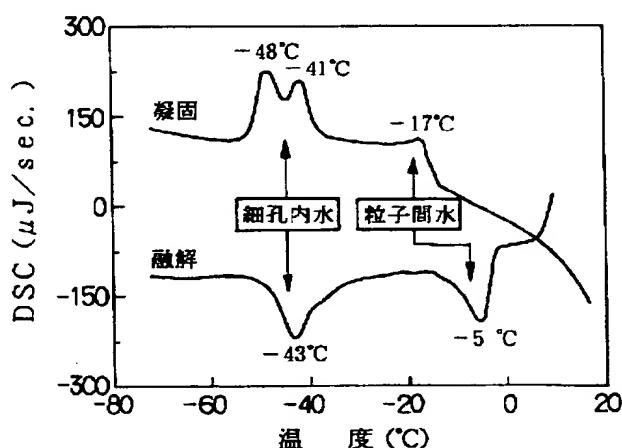
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄熱材

(57) 【要約】

【課題】 過冷却が少なく、かつ出力温度の制御が容易な蓄熱材を提供する。

【解決手段】 多数の細孔を有する多孔体と、該多孔体の細孔内に配置された蓄熱物質となりなる。多孔体の細孔は、細孔径分布曲線における最大ピークを示す中心細孔直径が1nm～10nmの範囲内にあることが好ましい。多孔体の細孔の60～100%が、上記中心細孔直径の±40%の範囲内にあることが好ましい。多孔体としては、シリカよりなる多孔体を用いることが好ましい。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の細孔を有する多孔体と、該多孔体の細孔内に配置された蓄熱物質によりなることを特徴とする蓄熱材。

【請求項2】 請求項1において、上記多孔体の細孔は、細孔径分布曲線における最大ピークを示す中心細孔直径が1nm～10nmの範囲内にあることを特徴とする蓄熱材。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記多孔体の細孔の60～100%が、細孔の細孔径分布曲線における最大ピークを示す上記中心細孔直径の±40%の範囲内にあることを特徴とする蓄熱材。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項において、上記多孔体は、シリカよりなることを特徴とする蓄熱材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、多孔体の細孔内に蓄熱物質を設けた蓄熱材に関する。

【0002】

【従来技術】 蓄熱材は、例えば、給湯器、暖房器、冷蔵庫等の分野に用いられている。かかる蓄熱材は、特定温度において、融解、凝固等に伴う相変化、又は分子構造、粒子構造等が変化する。そして、その変化の際に、潜熱を吸収し、または放出することにより、保温、保冷効果を發揮する。

【0003】 例えば、暖房器では50℃前後の温度が必要であるが、この近辺に融点を持つ実用的な潜熱蓄熱材としては、従来、融点48.5℃のチオ硫酸ナトリウム5水塩、融点58℃の酢酸ナトリウム3水塩等が知られている（特開平1-26784号公報）。また、潜熱蓄熱材の過冷却現象を利用して、必要な時に潜熱を利用することも開示されている（特開昭61-93394号公報）。

【0004】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の蓄熱材は、過冷却が大きい。例えば、融点100℃の蓄熱材を内蔵したマホー瓶に熱湯を入れて、保温する場合の問題点を考える。この場合、熱湯の注入によりマホー瓶がほぼ100℃近くまで加熱される。しかし、マホー瓶に内蔵した蓄熱材の過冷却が大きいので、100℃付近では、液体から固体への相転移がおこらず、そのままの相状態を維持しながら温度降下をもたらす。そのため、100℃付近の温度を保持することが困難となる。

【0005】 また、従来の蓄熱材は、その融点によって出力温度が決まってしまう。そのため、出力温度を変更したい場合には、蓄熱材の種類を変える必要があり、出力温度の任意な制御は困難である。

【0006】 本発明はかかる従来の問題点に鑑み、過冷却が少なく、かつ出力温度の制御が容易な蓄熱材を提供

2

しようとするものである。

【0007】

【課題の解決手段】 請求項1に記載の発明は、多数の細孔を有する多孔体と、該多孔体の細孔内に配置された蓄熱物質によりなることを特徴とする蓄熱材である。

【0008】 上記蓄熱材においては、多孔体の細孔内に蓄熱物質を配置しているため、蓄熱物質の過冷却を防止することができる。その理由は明らかではないが、細孔内に存在する不純物（異物）や吸着水が結晶核形成材として作用し、所定の温度で蓄熱物質が相転移を起こすためであると考えられる。また、多孔体の中心細孔直径を変化させることにより、任意に出力温度を制御することができる（図3参照）。即ち、多孔体の中心細孔直径が小さいほど蓄熱物質の融点が降下する。

【0009】 更に、請求項2に記載の発明のように、上記多孔体の細孔は、細孔径分布曲線における最大ピークを示す中心細孔直径が1nm～10nmの範囲内にあることが好ましい。上記中心細孔直径が1nm未満の場合には、細孔内に配置した蓄熱物質が凍結せず、潜熱を取り出すことが困難となるおそれがある。一方、上記中心細孔直径が10nmを越える場合には、蓄熱材が過冷却しやすくなるおそれがある。尚、上記のように中心細孔直径が1nm～10nmの範囲にある細孔を有する多孔体はメソ多孔体と呼ばれるものであり、以下、この多孔体をメソ多孔体という。

【0010】 更に、請求項3に記載の発明のように、上記多孔体の細孔の60～100%が、細孔の細孔径分布曲線における最大ピークを示す上記中心細孔直径の±40%の範囲内にあることが好ましい。これは、多孔体の細孔径分布がシャープなほど細孔内に配置された蓄熱物質の融点が明確に現れ、逆に細孔径分布がブロードであるほど融点の幅が広くなるという特性による。即ち、上記請求項3に記載の発明により、一定温度での蓄熱が可能になり、余分な顯熱が不要となる。

【0011】 尚、多孔体の細孔の60～100%が、上記細孔直径の±40%の範囲を越える場合には、蓄熱物質の融点が不揃いになり、融解熱を十分に利用することができないおそれがある。即ち、特定温度において相変化が均一におこらず、大容量の潜熱を得ることができないおそれがある。

【0012】 上記多孔体は、熱安定性に優れ、細孔径が均一なものが好ましい。多孔体としては、無機多孔体、又は有機多孔体がある。この中、有機多孔体は、高温において燃焼するおそれがあるため、火災の危険防止の観点より、無機多孔体を用いることが好ましい。

【0013】 かかる観点より、多孔体としては、無機のメソ多孔体を用いることが好ましい。その理由は、無機のメソ多孔体は熱安定性に優れているからである。かかる無機のメソ多孔体としては、例えば、シリカ、アルミニウム、チタニア、タンゲステン酸化物等の金属酸化物、或

3

いはシリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、シリカーランタニア、シリカーバリウム酸化物、シリカーストロンチウム酸化物等の複合金属酸化物を用いることができる。また、無機多孔体の中でも、請求項4に記載の発明のように、シリカよりなる多孔体が好ましい。その理由は、シリカよりなる多孔体は、骨格が安定しており、熱安定性が非常に優れているからである。

【0014】多孔体に形成される細孔の中心細孔直径とは、細孔径分布曲線において、最大のピークを示した細孔直径をいう。ここで、上記細孔径分布曲線とは、細孔容積(V)を細孔直径(D)で微分した値(dV/dD)を細孔直径(D)に対してプロットした曲線をいう(図2参照)。

【0015】細孔径分布曲線は、例えば、以下に示す気体吸着法により作成される。この方法において最もよく用いられる気体は、窒素である。まず、多孔体に液体窒素温度(-196°C)で窒素ガスを導入し、その吸着量を定容量法或いは重量法で求める。導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各圧力に対する窒素ガスの吸着量をプロットすることにより吸着等温線を作成する。この吸着等温線から、Cranton-Inclay法、Pellimore-Heal法等の計算法を用いて、上記細孔径分布曲線を求める。

【0016】上記細孔の60%以上とは、多孔体の全表面積に対する、中心細孔直径の±40%の範囲内にある細孔の表面積の比率が60%以上であることをいう。この比率の算出には、多孔体の比表面積の細孔直径に対する積分値を細孔直径に対してプロットした曲線を用いる。この曲線は、窒素の吸着等温線からCranton-Inclay法等を用いて作成することができる。

【0017】また、細孔径分布曲線において、最大のピークが2個以上ある場合には、そのうちの少なくとも1つの最大ピークを示す細孔直径が1~10nmの範囲に存在すればよい。また、1~10nmの範囲に最大ピークが2個以上ある場合には、それら最大ピークの中に、細孔の60%以上が最大ピークの細孔直径の±40%の範囲内の直径を有するという条件を満たす最大ピークが少なくとも1個存在すればよい。

【0018】上記蓄熱物質は、多孔体の細孔の中に入る事が可能であればその種類を問わないと、以下の特徴を有する物質が蓄熱物質として優れている。

- 1) 単位重量当たり、単位体積当たりの蓄熱密度が大きいこと。
- 2) 安定な物質で、変質しないこと。
- 3) 毒性、危険性及び引火性のおそれがなく、安全なこと。
- 4) 热伝導度が大きく、热的応答性が良いこと。
- 5) 安価なこと。
- 6) 热的損失がないこと。

4

7) 物質的損失がないこと。

8) 装置面や操作面での複雑さがないこと。

【0019】かかる優れた特徴を有する蓄熱物質としては、例えば、図4に示すとく、パラフィン、有機物、無機物、共晶物等を用いることができる。尚、図4は、多孔体の細孔内に配置することができる、各種潜熱型蓄熱物質の融点と、そのエネルギー密度(潜熱量)(kJ/dm³)との関係を示す図である。

【0020】上記パラフィンとしては、例えば、パラフィン5913、パラフィン6106、パラフィン5838、パラフィン6035、パラフィン6403、パラフィン6499、又はオクタデカン等を用いることができる。

【0021】上記有機物としては、例えばカブリル酸、ポリグリコールE600、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ポリグリコールE6000、ロキシオールG32、パルミチン酸、ステアリン酸、ビフェニル、プロピオンアミド、ナフタレン、又はアセトアミド等を用いることができる。

【0022】上記無機物としては、例えば、水(H₂O)、LiClO₃·3H₂O、NaOH·3.5(2H₂O)、KF·4H₂O、LiNO₃·3H₂O、CaCl₂·6H₂O、Na₂SO₄·10H₂O、Na₂CO₃·10H₂O、Na₂HPO₄·12H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、CaBr₂·6H₂O、KF·2H₂O、Na₂S₂O₃·5H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O、NaCH₃COO·3H₂O、NaOH·H₂O、Ba(OH)₂·8H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O、又はMgCl₂·6H₂O等を用いることができる。

【0023】上記共晶物としては、例えば、プロピオンアミド(21.1重量%)+パルミチン酸(78.9重量%)、Mg(NO₃)₂·6H₂O(53mol.%) + MgCl₂·6H₂O(47mol.%)、又はLiNO₃(27mol.%) + NH₄NO₃(68mol.%) + NH₄Cl(5mol.%)等を用いることができる。

【0024】また、上記の蓄熱物質の中、イオン性結晶、分子性結晶においては、融点が同じであり、且つ細孔内に入ったことによる融点降下が同じ場合には、イオン性結晶の方が分子性結晶よりも蓄熱物質として好ましい。その理由は、イオン性結晶は、分子性結晶に比べて一般に融解の潜熱が大きいためである(図4参照)。

【0025】次に、上記多孔体の細孔内に配置する蓄熱物質の含有量は、蓄熱物質が凍結しても多孔体が破壊しないような空隙を設けることができる程度の量であることが好ましい。具体的に説明すると、細孔内に入る溶解状態の蓄熱物質の量をC、蓄熱物質が凍結したときの蓄熱物質の容積の増加割合をA%，細孔内の空隙容量をBとするとき、 $C(1+A/100) \leq B$ 、即ち $C/B \leq$

$100 / (100 + A)$ の関係が成り立つときは、多孔体に応力がかからない（多孔材料、近藤連一著）。例えば、蓄熱物質が水の場合は、水が凍結したときの水の容積の増加割合 A が 9 % である。そのため、細孔内の水の飽和係数 (C/B) が 0.91 よりも小さいときには、水の凍結による多孔体の破壊は起こらない。

【0026】B の求め方は研究者によっていろいろ異なっている。B の求め方には、例えば次の方法がある。

(1) 煮沸方法 (2 ~ 5 時間煮沸)

(2) 加圧方法 (50 ~ 150 気圧下に 24 時間放置)

(3) 真空方法 (24 時間真空中に保つ)

【0027】この場合、 W_1 を普通浸入吸水量、 W_2 を煮沸浸入吸水量、 W_3 を高圧浸入吸水量、 W_4 を真空中浸入吸水量とすると、飽和係数は、 W_1/W_2 、 W_1/W_3 、 W_1/W_4 の 3 通りになる。多くの場合、 $W_1 < W_2 < W_3 < W_4$ の順になる。飽和係数をどのようにして求めるかは研究者によって異なっているが、イギリスとアメリカでは Schurecht の飽和係数を広く採用している。すなわち室温で試験体を水中に 48 時間放置して求めた吸水量を W_1 とし、48 時間吸水させてのち 5 時間煮沸して求めた吸水量を W_2 とする。

【0028】上記蓄熱材は、給湯、暖房、冷房、保温、保冷等に用いる潜熱型蓄熱材として用いることができる。上記蓄熱材は、例えば、粉末状、顆粒状、粒状、板状等のいずれの形態で使用することができる。また、細孔中の蓄熱物質の蒸気圧が高く、蓄熱物質が蒸発しやすい場合には、密封して使用することが好ましい。これにより、蓄熱物質の蒸発を防止し、蓄熱材を繰り返し使用することができる。

【0029】

【発明の実施の形態】

実施形態例 1

本発明の実施形態例にかかる蓄熱材について、図 1 を用いて説明する。本例の蓄熱材は、多数の細孔を有する多孔体と、該多孔体の細孔内に配置された蓄熱物質となる。多孔体の細孔は、細孔径分布曲線における最大ピークを示す中心細孔直径が 2.7 nm である。多孔体の細孔の 93 % が、上記中心細孔直径の ± 40 % の範囲内にある。多孔体としては、無機のメソ多孔体（シリカ）を用いる。蓄熱物質は、水である。

【0030】上記蓄熱材を製造するに当たっては、まず、多孔体を製造する。その製造方法の一例を説明する。先ず、粉末ケイ酸ソーダ ($\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2.00$ 、日本化学工業製) を 700 °C、空气中で 6 時間焼成した。50 g の焼成粉末ケイ酸ソーダを粒径 1 mm 以下に粉碎した後、500 ml の水に分散させ、室温で 3 時間攪拌した。その後、ブフナーロートを用い、固形分を濾別し、層状ケイ酸塩の 1 種であるカネマイト ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を合成した。

【0031】次に、このカネマイトを乾燥せずに、湿った状態で、 $n = 16$ のアルキル鎖長のアルキルトリメチルアンモニウム [$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+ (\text{CH}_3)_3^-$] 水溶液に分散させた。このアルキルトリメチルアンモニウム水溶液は、0.1 モルのアルキルトリメチルアンモニウムクロライドを 1000 ml の水に溶解させることにより調製した。

【0032】次に、この分散液を 2000 ml 容量のフラスコに入れた。まず、70 °C で 3 時間、攪拌モータで 10 搅拌しながらウォーターバス中で加熱した。その後、2 N 塩酸水溶液を滴下して、その pH をゆっくり 8.5 に調整した。その後、更に、70 °C で 3 時間攪拌しながら加熱した。次に、分散液を室温まで冷却した後、固体生成物を濾別した。1000 ml のイオン交換水で合計 5 回洗浄した後、乾燥した。これらの粉末を、550 °C、空气中で 6 時間焼成し、多孔体を得た。

【0033】次に、得られた上記多孔体を水の中に浸漬し、3 時間煮沸した。その後、多孔体を水中から取り出し、多孔体表面に付着した余分な水を濾紙により拭き取った。これにより、多孔体の細孔内に水が入り込み、上記蓄熱材を得た。

【0034】次に、上記蓄熱材の作用効果について説明する。蓄熱材に温度変化を与えると、蓄熱物質である水が融解又は凝固によって相変化を起こす。この相変化の際には、蓄熱材は温度変化を伴わずに、潜熱を吸収又は放出する。本例の蓄熱材は、このような水の相変化に伴う潜熱の変化を利用して、熱を蓄えることができる。

【0035】次に、本例の蓄熱材の凝固過程及び融解過程における相変化を DSC (示差走査熱量計) を用いて 30 測定し、その結果を図 1 に示した。図 1 より知られるように、水の相変化は -48 °C ~ -41 °C、-17 °C ~ -5 °C において起こる。前者の場合には多孔体の細孔内に配置した細孔内水が相変化を起こしており、また、後者の場合には多孔体の粒子の間に存在する粒子間水が相変化を起こしているものと考えられる。

【0036】そして、上記のごとく、細孔内水の相変化は、粒子間水の場合よりも狭い温度範囲内で起こることから、細孔内水は、粒子間水よりも過冷却が小さいといえる。これは、多孔体の細孔内に結晶核形成材（微細シリカ粒子）が存在する、細孔内の吸着水が水晶の役割を果たすためであると考えられる。このことから、本例の蓄熱材は、-48 ~ -41 °C において蓄熱機能を有効に発揮することができる。

【0037】また、多孔体の細孔内の水は細孔壁の影響を受け、通常の水の融点、凝固点 (0 °C) よりも、著しく低い温度で融解、凝固を起こす。以上のごとく、本例の蓄熱材は、過冷却が少なく、出力温度の制御を正確に行うことができる。

【0038】実施形態例 2

50 本例においては、多孔体の中心細孔直径と細孔内の蓄熱

物質の融点との関係を測定した。多孔体としては、細孔特性の異なる5種類(FSM-20, 23, 24, 28, 28+MES)のものを用いた。これらの細孔特性を図2及び表1に示した。これらの中、FSM-20, 23, 24, 28は、中心細孔直径が2.0nm, 2.3nm, 2.3nm, 2.8nmである。FSM-28+MESは、中心細孔直径が4.7nmであり、アル

キルトリメチルアンモニウムに加え、更にメシチレンを添加することにより細孔直径を拡大した点が、FSM-28とは異なる。尚、表1中の±40%細孔率とは、多孔体の中心細孔直径の±40%の範囲内にある細孔の割合をいう。

【0039】

【表1】

表1

多孔体	中心細孔直径 (nm)	全表面積 (m ² /g)	±40%細孔率 (%)
FSM-20	2.0	999	88
FSM-23	2.3	923	90
FSM-24	2.3	1017	92
FSM-28	2.8	1031	93
FSM-28-MES	4.7	886	69

【0040】上記多孔体の製造方法について説明する。まず、実施形態例1と同様にカネマイトを合成する。このカネマイトを乾燥せずに湿った状態で、5種類のアルキル鎖長の異なるアルキルトリメチルアンモニウム[$C_{n}H_{2n+1}N^+$ (CH_3)_n]水溶液にそれぞれ分散させた上記5種類のアルキルトリメチルアンモニウム水溶液は、0.1モルのアルキルトリメチルアンモニウムクロライド($n=14, 16$)或いはアルキルトリメチルアンモニウムプロマイド($n=10, 12$)を1000mlの水に溶解させることにより調製した。

【0041】その後、実施形態例1と同様に加熱、冷却、濾別、洗浄、焼成を行い、各種多孔体を得た。これらの多孔体を、アルキル鎖長($n=10, 12, 14, 16$)の短い方から順に、FSM-20, 23, 24, 28とした。また、上記の多孔体(FSM-28+MES)は、界面活性剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドに加え、メシチレン(C_6H_5 (CH_3)_n)を添加して合成を行なったものである。メシチレンの添加量は、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド0.1モルに対して、0.2モルである。

【0042】次に、上記多孔体の細孔内に蓄熱物質としての水を取り込ませ、蓄熱材を得た。得られた蓄熱材を試料20, 23, 24, 28, 28+MESとした。

【0043】次に、これらの試料の融点を測定した。その結果を図3に示した。図3の中、実線は実験値を、点線は理論値を示す。理論値とは、融点の理論式に従って計算した計算値をいう。FSM-20の融点は、-150°C以下であった。図3より、多孔体の中心細孔直径が小さくなるにつれて、融点が低くなることがわかる。このことから、多孔体の中心細孔直径を変化させることにより、蓄熱物質の相変化温度を任意に且つ容易に制御できることがわかる。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、過冷却が少なく、かつ出力温度の制御が容易な蓄熱材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

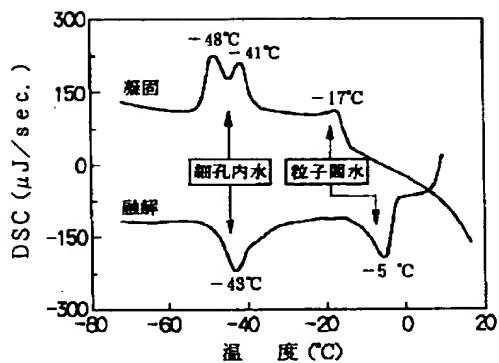
【図1】実施形態例1における、多孔体の細孔内の水の相変化の特性を示す特性図。

【図2】実施形態例2における、多孔体の細孔特性を示す線図。

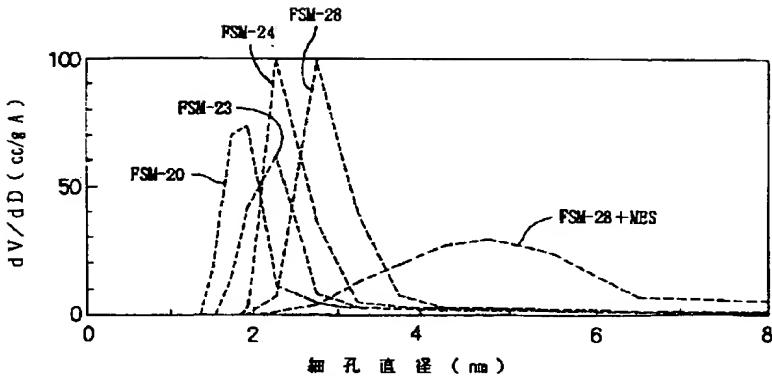
【図3】実施形態例2における、多孔体の細孔内の水の融点を示す線図。

【図4】本発明における、各種潜熱型蓄熱物質の融点とエネルギー密度(潜熱量)(kJ/cm³)との関係を示す説明図。

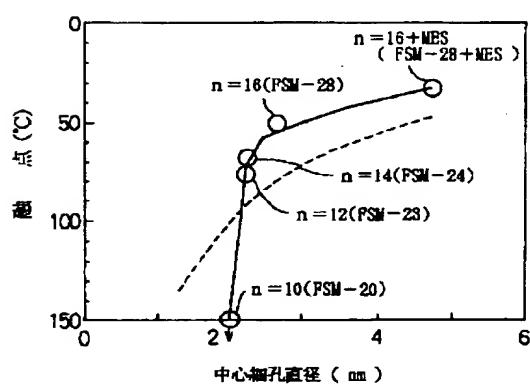
【図1】



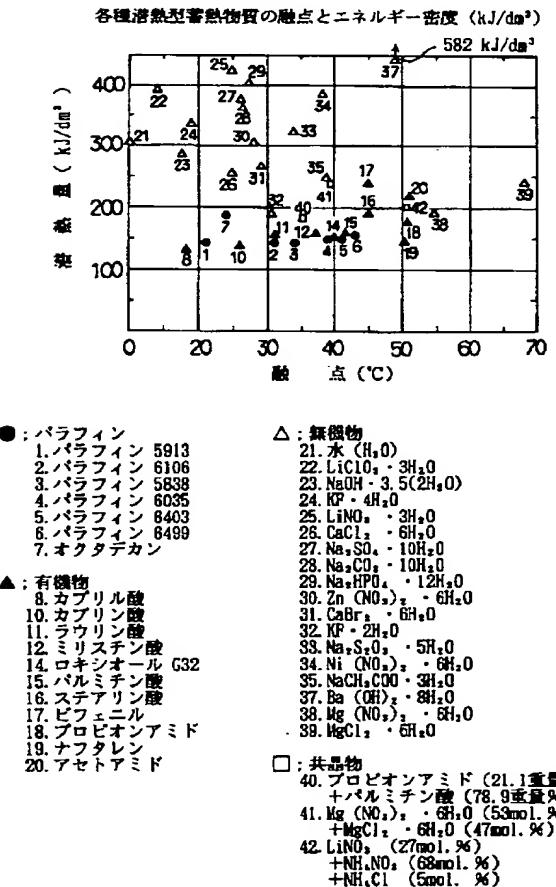
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 福嶋 喜章

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 堀井 满正

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 小野田 誠次
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内